

L1 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2004 THE THOMSON CORP on STN  
 AN 1977-44212Y [25] WPINDEX  
 TI Etchant for silica or glass mask on semiconductor - comprising mixture of  
 mono or polyhydric alkanol, hydrofluoric acid and water.  
 DC E17 E36 L03 U11 U12  
 PA (TOKE) TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO  
 CYC 1  
 PI JP 52056869 A 19770510 (197725)\* <--  
 PRAI JP 1975-132646 19751105  
 IC H01L021-30  
 AB JP 52056869 A UPAB: 19930901  
 Semiconductor is mfd. by (1) forming an insulating layer, e.g. SiO<sub>2</sub>,  
 phosphate-silicate glass or boro-silicate glass, on a semiconductor  
 substrate, (2) etching the insulating layer selectively to form a mask  
 having openings, and (3) diffusing impurities from the openings to the  
 substrate. The etching solution consists of R(OH)<sub>n</sub> H<sub>2</sub>O and HF (where R  
 is alkyl; and n = 1,2,3).  
 In an example, silicon substrate is heated to oxidise the surface to  
 form the SiO<sub>2</sub> layer. The etching solution consists of CH<sub>3</sub>OH, HF and H<sub>2</sub>O.  
 The concentration of CH<sub>3</sub>OH is <5 volume % HF is 1-5 volume %.  
 FS CPI EPI  
 FA AB  
 MC CPI: E10-E04H; E10-E04L; E31-B03; L03-D03C; L03-D03D



特許法第38条ただし書  
の規定による特許出願

特 許 願 ( 4 )  
50.11.25  
昭和 年 月 日

特 許 庁 長 官 殿

1. 発明の名称 ベントウダイソシ セイソウホウホウ  
半導体素子の製造方法  
特許請求の範囲に記載された発明の数 2

2. 発明者  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1  
東京芝浦電気株式会社トランジスタ工場内

ヒラキ シュン イチ (ほか 2 名)  
関 敏 一

3. 特許出願人  
(307) 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地  
東京芝浦電気株式会社 3 名  
代表者 玉 置 敬 三

4. 代理人  
〒 144  
東京都大田区磯田4丁目41番11号 第一津野田ビル  
井上特許事務所内  
電 話 736-3558  
(3257) 弁理士 井 上 一 男  
50 132646

明 細 書

1. 発明の名称 半導体素子の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 半導体素子の製造において、半導体基板の上面に形成した SiO<sub>2</sub>、PBO、BSG 等の被膜に対し、 $R(OH)_n$  (たゞし R はアルキル基にして n = 1, 2, 3) - H<sub>2</sub>O - HF の三元系溶液をもつて処理を施すことを特徴とする半導体素子の製造方法。

(2)  $R(OH)_n$  (たゞし R はアルキル基にして n = 1, 2, 3) - H<sub>2</sub>O - HF よりなる三元系溶液の配合比、アルキル基の種類を選択して SiO<sub>2</sub>、PBO、BSG 等各被膜に対する選択処理を施すことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の半導体素子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

半導体素子の製造において、半導体基板の上面に PBO (リン珪酸ガラス)、BSG (ボロン珪酸ガラス)、SiO<sub>2</sub> の如きガラス膜を被覆し、これを所定の形状に形成しこれをマスクとして不純物

## ① 日本国特許庁 公開特許公報

①特開昭 52-56869

④公開日 昭52.(1977) 5.10

②特願昭 50-132646

②出願日 昭50.(1975) 11.5

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

7113 57  
6684 57  
7216 57

⑤日本分類

995C3  
995B12  
995C23

⑥Int. Cl<sup>2</sup>

H01L 21/302  
H01L 21/22  
H01L 21/31

識別  
記号

拡散の如き処理を施す工程がある。

上記 PBO、BSG 等のマスクの形成には選択エッチングの手段によるが、このエッチング液には従来の HF、HNO<sub>3</sub> 等の混液、または NH<sub>4</sub>F、HF 等の混液が用いられ、エッチング速度のコントロールには溶質の濃度を変化させることで行なわれていた。上記一例のエッチング液に P 液と称せられる HF 40cc、HNO<sub>3</sub> 35cc、H<sub>2</sub>O 900cc でなる配合液が広く用いられている。いま上記の液を用いて、

(A) を PBO とシリコンの熱酸化膜との天々のエッチングレート ( Etching rate ) の比で表わされる選択比。

(B) を PBO とシリコンの気相成長酸化膜との選択比。

(C) を PBO と BSG との選択比。

(D) を BSG とシリコンの熱酸化膜との選択比。

をもつて表わすとき

(A) = 79 (B) = 13 (C) = 20 (D) = 4

にてこれらの間には大きな隔りが認められない。

即ち選択拡散には適さない欠点がある。

本発明は上記従来の欠点を除去するために、選択拡散に有効なエツチング処理液による処理方法を含む半導体素子の製造方法を提供するものである。

本発明にかゝる半導体素子の製造方法は、(1)半導体素子の製造において、半導体基板の表面に形成したSiO<sub>2</sub>、PSG、BSG等の被膜にたいし、R(OH)<sub>n</sub>-H<sub>2</sub>O-HF（たゞしRはアルキル基にしてn=1, 2, 3）の三元系溶液をもつて処理を施すことを特徴とする。さらに(2)R(OH)<sub>n</sub>-H<sub>2</sub>O-HF（たゞしRはアルキル基にしてn=1, 2, 3）よりなる三元系溶液の配合比、アルキル基の種類を選択してSiO<sub>2</sub>、PSG、BSG等各被膜に対する選択処理を施すことを特徴とする上記第1項記載の製造方法である。

以下に本発明の製造方法の一実施例につき詳細に説明する。処理の一例のエツチングを各被膜の保護膜に選択的に施すにあたり、HF濃度(49%)、R(OH)<sub>n</sub>（アルコール、Rはアルキル基）および水との混合を用いることによつて各被膜の加工

## 特開昭52-56869(2)

に対するエツチングレートに相違のあることを見出した。溶液の種類によりエツチング速度の相違、即ちエツチング速度の水濃度依存性、HF濃度依存性は第1図に示す如く実験によつて示された。これを理論的に説明すると次の如くなる。即ちエツチング速度はアルコール溶液中で(1)式の如くなる。

$$V = k [HF]^m [H_2O]^n \quad (1)$$

（HF濃度は50vol%以内で成立するもの）

そして上式はSiO<sub>2</sub>、BSGに対してはm=2, n=1であり、PSGに対してはm=1.5, n=1である。

次に水溶液中では次の(2)式の如くなる

$$V = k [HF]$$

（HF濃度は20vol%以内で成立するもの）

SiO<sub>2</sub>、PSG、BSGのいずれに対しても同じである。

ところで式(1)、(2)における速度定数kは温度、被エツチング物質の種類及びエツチング液の溶解の種類によつて変化する。

1) 本発明によるエツチング液では主としてこれらの差を利用するものである。

2) 次に本発明によるエツチング液では第2図

(SiO<sub>2</sub>、BSG、PSGに対するエツチングレート(Etching rates)のHF濃度依存性)に明らかなようにHFの濃度のみにならず、H<sub>2</sub>O濃度を変化させるもので、たとえばHF濃度のわずかな変化がエツチング速度を大きく変化させることが可能である。

3) 水に希釈される他の有機溶媒（一例としてジオキサン）でも同様の結果が考えられる。

次に一例の5 vol%アルコール液によるエツチング液の選択比（エツチングレートの比）を次の表1に示す。表1において

(A) はPSGとシリコンの熱酸化膜との天々のエツチングレート(Etching rate)の比で決まる選択比。

(B) はPSGとシリコンの熱相成長酸化膜との選択比。

(C) はPSGとBSGとの選択比。

(D) はBSGとシリコンの熱酸化膜との選択比。

(E) はBSGとシリコンの熱相成長酸化膜との選択比。

表 1

	H <sub>2</sub> O-HF系	CH <sub>3</sub> OH-HF系	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH-HF系	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH-HF系
(A)	79	2180	1497	941
(B)	13	288	238	148
(C)	20	390	211	162
(D)	4	6	7	6
(E)	0.7	0.7	1.1	0.9

上表からも明らかな如く、従来のH<sub>2</sub>Oの希溶液とした場合に比して本発明のアルコールを加えた場合、選択比の著しい向上が目立つ。特に(A)、(B)、(C)構造において顕著な効果があり、下地がシリコンであつても同様の効果が得られた。またアルコールの中でもメタノール(CH<sub>3</sub>OH)が顕著である。たゞし5 vol%以上の濃度で使用するときは逆の結果が得られ、イソプロピルアルコールの場合が最もよい選択性を示した。そのため用いるエツチング速度により選択性の数大な溶解を選ぶ必要がある。即ち5 vol%未満の濃度ではメチルアルコール、5 vol%以上の濃度ではイソプロピ

ルアルコール溶液の場合に選択性は最も良い。

さらに conc HF 液 (弗酸濃度) のアルコール 50 vol% 未満の溶液について効果が認められる。これは選択比対濃度を示す第3図において、縦軸に選択比 (A)(B)(C) については対数目盛、(D) については整数目盛、横軸に conc HF (49%) のアルコールによる希釈濃度 (vol%) で示す曲線 (A) ~ (D) に明らかな如く、50 vol% 未満の濃度において選択比の最大値が存在するが、これは SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合 1 vol% 未満の濃度では実質的に反応が起らず、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の場合反応が起る事から生ずるものである。また図から判ることは選択比は 1 ~ 5 vol% に最大値に達し、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の選択性が最大となる希釈濃度は 20 ~ 30 vol% にあり、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の場合と異なっている。さらには第1図 (D) から明らかな如く H<sub>2</sub>O 溶液よりも良好な選択性を備える。

本発明によればガラス質に対する良好な選択性が得られるので、半導体基板に共存する微細値のガラス質膜に対する選択エッチングに極めて顕著な効果を発揮する。

特開昭52-56869 (3)

#### 4. 図面の簡単な説明

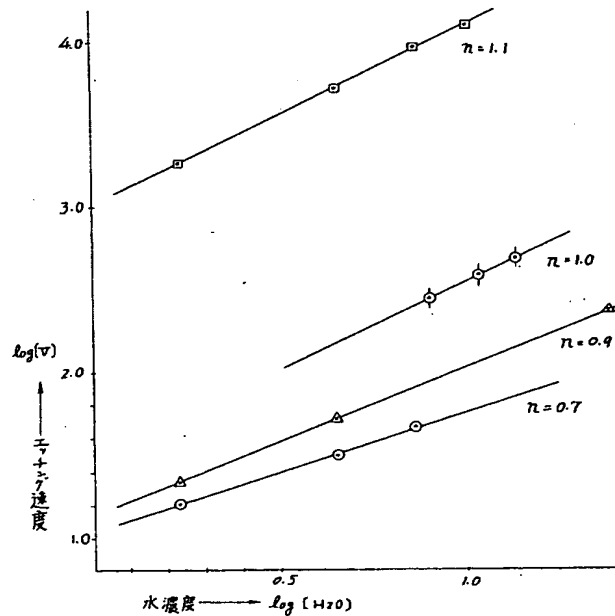
第1図はエッチング速度の水濃度依存性、HF 濃度依存性を示す図、第2図は SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> に対するエッチングレートの HF 濃度依存性を示す図、第3図は選択比対濃度を示す図である。

(3257) 代理人 井上 一 男

才1図

才1図凡例

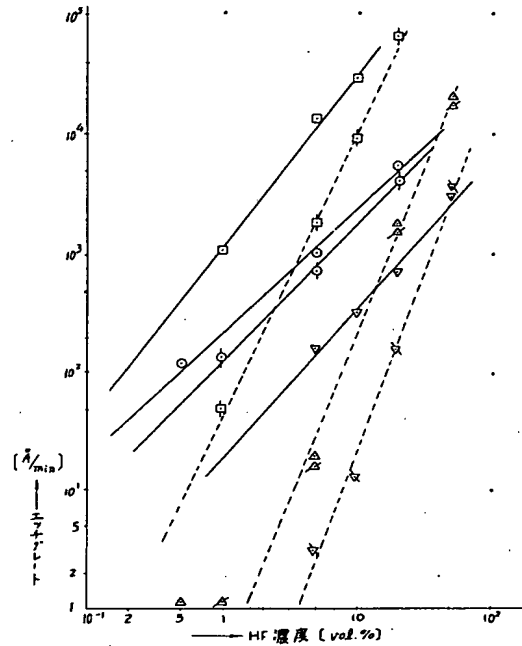
- : (HF) = 1.46 mol/L  
 φ: (HF) = 4.38 "  
 溶液 CH<sub>3</sub>OH  
 Temp 25°C  
 CVD SiO<sub>2</sub>  
 △: (HF) = 1.46 mol/L  
 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 □: (HF) = 1.46 mol/L  
 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>



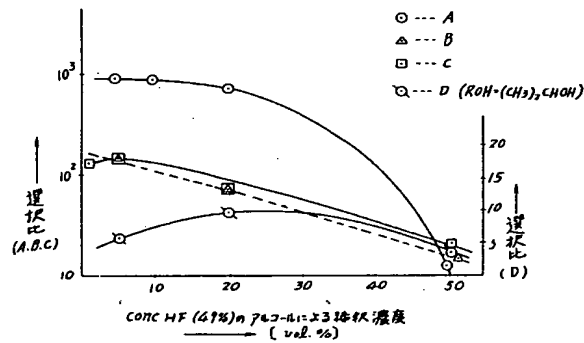
特開昭52-56869(4)  
オ 2 図

オ 2 図凡例

- CVD SiO<sub>2</sub> --- 溶媒 H<sub>2</sub>O
- ◇ BSG --- " "
- △ CVD SiO<sub>2</sub> --- (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH
- ▴ BSG --- " "
- PSE --- " H<sub>2</sub>O
- ⊕ PSE --- " (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH
- ▽ Thermal SiO<sub>2</sub> --- " H<sub>2</sub>O
- ⋈ --- " (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH



オ 3 図



## 6.5. 添付書類の目録

(1) 委任状	1 通
(2) 明細書	1 通
(3) 図面	1 通
(4) 願書副本	1 通

## 7.6. 前記以外の発明者

2 字訂正

## (1) 発明者

神奈川県横浜市西区小向東芝町1  
東京芝浦電気株式会社トランジスタ工場内

ア 安 ジ 島 タカシ  
カ 山

同 所

日本 ザウ トシ オ  
米 沢 敏 夫